

Mesure des quantités de matière en solution par conductimétrie

I. Conductance d'une solution ionique :

1. Le déplacement des ions :

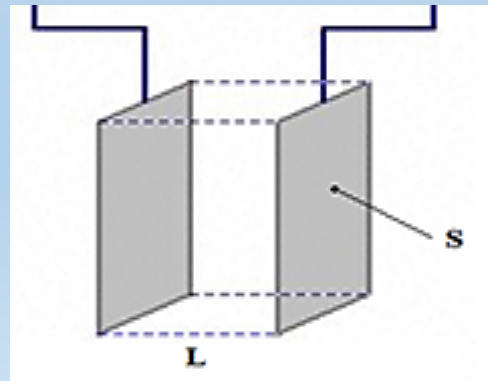
Le passage du courant électrique dans une solution électrolytique est dû à une double migration des ions présents dans cette solution :

- Les cations se déplacent dans le sens conventionnel du courant électrique ;
- Les anions se déplacent dans le sens inverse,

2 Cellule de mesure de la conductance :

Elle est composée de deux plaques métalliques planes, de même surface S , parallèles, disposées l'une en face de l'autre et séparées par une distance L .

Elle permet de mesurer la conductance G de la solution.



3-La résistance et la conductance électrique :

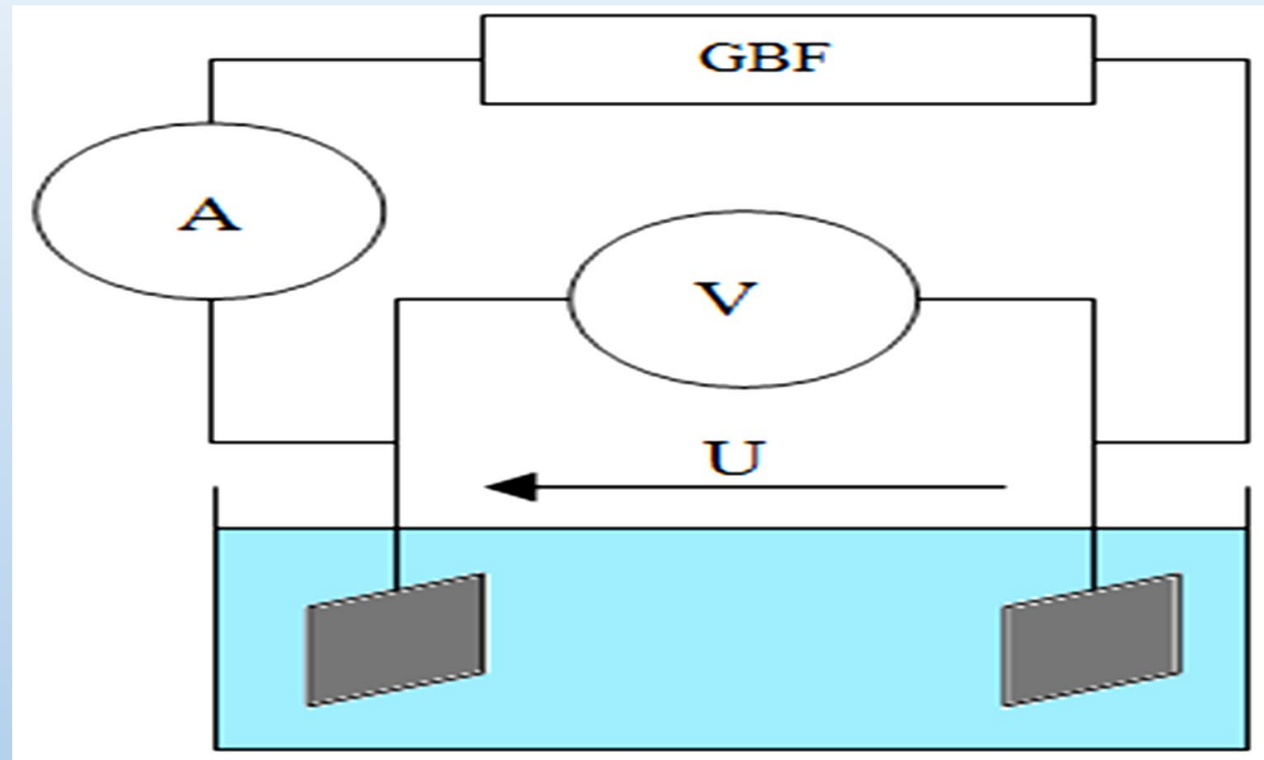
- Quand une portion de solution entre deux plaques métalliques, soumis à une tension U , est traversé par un courant d'intensité I , le quotient U/I est constant.
- Ce rapport est appelé résistance R de cette portion de solution.
- Selon la loi d'Ohm :

$$R = \frac{U}{I}$$

- **La conductance G** d'une portion de solution entre deux plaques métalliques est égale à l'inverse de sa résistance R .

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$$

- G se mesure en Siemens, de symbole (S).
- **Remarque** : L'ensemble générateur, ampèremètre et voltmètre peut être réuni dans un appareil appelé **conductimètre** ;



4- Facteurs influençant la conductance :

- La conductance G dépend de la nature de la solution.
- Pour une solution donnée, la conductance augmente quand :
- La surface S d'une électrode augmente.
- La distance L entre les électrodes diminue.
- La température θ de la solution augmente.
- La concentration C de la solution augmente (G est proportionnelle à C).

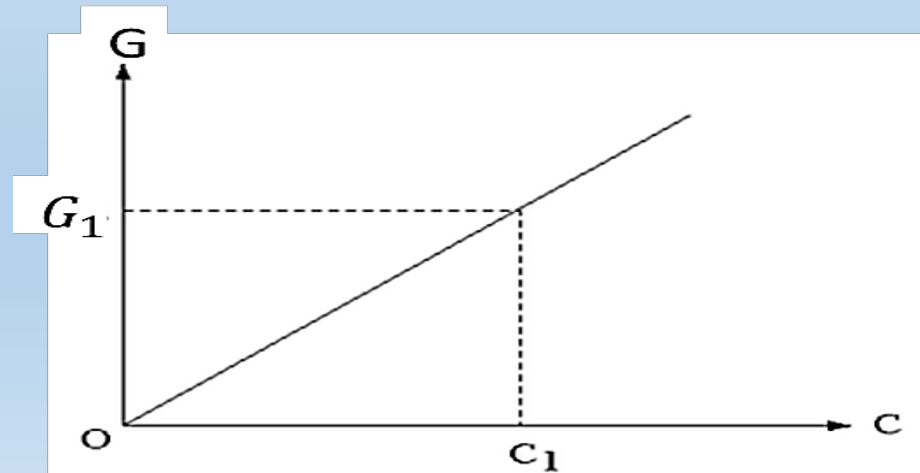
- **Courbe d'étalonnage :**

- On réalise une série de mesures de conductance pour des solutions de concentrations connues afin de tracer la courbe d'évolution de cette conductance G en fonction de la concentration C .

- Pour des solutions peu concentrées ($C < 10^{-2} mol.L^{-1}$), la conductance varie en fonction de la concentration suivant :

$$G = a \times C$$

- Cette courbe d'étalonnage permet ensuite de retrouver la concentration inconnue de la solution à doser à partir de la mesure de la conductance.



I. La conductivité :

1. Définition :

La conductivité σ représente le pouvoir d'une solution à conduire le courant électrique. Elle est donc caractéristique de la solution (elle ne dépend que de la solution et pas des électrodes de mesure).

La conductance d'une solution est proportionnelle au rapport $\frac{S}{L}$;

On écrit : $G = \sigma \frac{S}{L}$ avec :

- σ : est la conductivité de la solution en $(S \cdot m^{-1})$;
- S : est la surface des électrodes en (m^2) ;
- L : est la distance entre les plaques en (m) ;
- $k = \frac{S}{L}$: est appelé constante de cellule en (m) .

2-Facteurs influençant la conductivité :

La conductivité augmente quand :

- La concentration de la solution augmente.
- La température de la solution augmente.

Elle dépend aussi de la nature des ions présents dans la solution.

1. Conductivité d'une solution :

La conductivité d'une solution est notée σ . Elle dépend de chaque ion en solution.

Chaque ion possède une conductivité molaire ionique est notée λ_i , qui représente la conductivité d'une mole de cet ion.

La conductivité σ de la solution est égale à la somme des conductivités due aux cations et aux anions. On écrit :
 $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$

Alors :

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \lambda_i \cdot [X_i] = \lambda_1 \cdot [X_1] + \lambda_2 \cdot [X_2] + \dots + \lambda_n \cdot [X_n]$$

Avec :

σ : La conductivité de la solution en ($S \cdot m^{-1}$);

λ_i : La conductivité molaire ionique des ions X_i en ($S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$);

$[X_i]$: La concentration molaire effective des ions X_i en ($mol \cdot m^{-3}$)

Conductivité molaire ionique de quelques ions :

N.B : Les ions H_3O^+ et HO^- ont une conductivité molaire ionique nettement plus grande que celle des autres ions, donc leur présence dans une solution confère à celle-ci une conductivité importante

Cations	$\lambda_i^\circ (S.m^2.mol^{-1})$	Anions	$\lambda_i^\circ (S.m^2.mol^{-1})$
H_3O^+	35.10^{-3}	HO^-	$19,9.10^{-3}$
Na^+	$5,01.10^{-3}$	Cl^-	$7,63.10^{-3}$
NH_4^+	$7,34.10^{-3}$	HSO_4^-	$7,9.10^{-3}$
Ba^{2+}	$6,36.10^{-3}$	CH_3COO^-	$4,09.10^{-3}$
Li^+	$3,87.10^{-3}$	$HC_2O_4^-$	$7,42.10^{-3}$
K^+	$7,35.10^{-3}$	$C_2O_4^{2-}$	4.10^{-3}
Ca^{2+}	$5,9.10^{-3}$	SO_4^{2-}	16.10^{-3}

Données : conductivités molaires ioniques à 25°C : $\lambda_{\text{Na}^{+}_{(aq)}} = 5,01$; $\lambda_{\text{I}^{-}_{(aq)}} = 7,70$; $\lambda_{\text{Cl}^{-}_{(aq)}} = 7,63$;
 $\lambda_{\text{K}^{+}_{(aq)}} = 7,35$; $\lambda_{\text{Br}^{-}_{(aq)}} = 7,68$; $\lambda_{\text{NO}_3^{-}_{(aq)}} = 7,14$; $\lambda_{\text{Ag}^{+}_{(aq)}} = 6,19$; $\lambda_{\text{HCO}_3^{-}} = 5,46$

Exercice 1 : Influence de la géométrie de la cellule

On plonge totalement une cellule conductimétrique constituée de deux plaques parallèles (de surface $S = 1,0\text{cm}^2$) distantes de $L = 1,0\text{cm}$ dans une solution ionique. La tension appliquée entre les deux électrodes de la cellule est $U = 1\text{V}$ et l'intensité électrique mesurée est $I = 12\text{mA}$.

1. Déterminer la résistance et la conductance de la portion de solution comprise entre les deux électrodes.
2. Déterminer la conductivité de la solution.
3. Quelle serait la valeur de la conductance si on immergeait à moitié les électrodes dans la même solution ?
4. Quelle serait la valeur de la conductance si on divisait par 2 la distance séparant les électrodes totalement immergées dans cette même solution ?

Exercice 2 :

A 25°C , on mélange un volume $V_1 = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse S_1 de bromure de potassium ($\text{K}_{(\text{aq})}^+ + \text{Br}_{(\text{aq})}^-$), de concentration molaire $c_1 = 1,08 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, avec un volume $V_2 = 200 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse (S_2) d'iodure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{I}_{(\text{aq})}^-$), de concentration molaire $c_2 = 9,51 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. on note V le volume du mélange.

1. Calculer la quantité de matière de chaque ion du mélange.
2. Calculer la concentration molaire de chaque ion du mélange en mol.m^{-3} .
3. En déduire la conductivité σ du mélange.
4. Déterminer les conductivité σ_1 et σ_2 des solutions avant le mélange.
5. Donner l'expression de la conductivité σ du mélange, σ_1 et σ_2 , V_1 et V_2 , c_1 et c_2 .
6. Calculer σ du mélange réalisé à partir de $V_1 = 50 \text{ mL}$ de S_1 et $V_2 = 300 \text{ mL}$ de S_2 .

Exercice 4 :

Données :

- La masse molaire du chlorure de sodium est : $M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Le fabricant du sérum indique une concentration massique : $C_m = 9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (à $\pm 5\%$ près)

Dans un bêcher contenant une cellule conductimétrique, on verse successivement différentes solutions de chlorure de sodium, de concentration molaire apportée C variant de $1,00 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ à $10,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Toutes ces solutions sont à la même température $\theta = 25^\circ\text{C}$. On applique entre les électrodes de la cellule une tension sinusoïdale de valeur efficace $U = 1,50 \text{ V}$.

On mesure pour chaque solution l'intensité efficace I du courant électrique qui traverse la cellule.

I. La conductance d'une solution (S_4) de concentration C_4 , donne $G_4 = 0,0035 \text{ S}$

1. Sachant que la constante de la cellule conductimétrique $k = \frac{S}{\ell} = 0,01 \text{ m}$, calculer la conductivité de la solution (S_4)
2. Exprimer la conductivité de la solution (S_4) en fonction de λ_{Na^+} , λ_{Cl^-} et la concentration C_4 .
3. Calculer concentration C_4 de la solution (S_4) en mol/L.

II. A l'aide des mesures réalisées, on réalise le graphe $G = f(C)$ (ci-dessous).

1. À quelles conditions la fonction $G = f(C)$ est-elle une droite ?

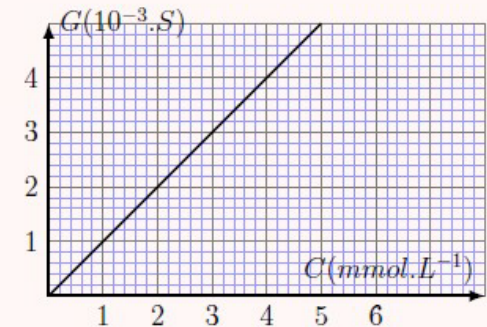
2. On utilise maintenant une solution de sérum physiologique injectable diluée 25 fois, dont on veut connaître la concentration. On mesure (toujours pour une tension efficace de $1,50 \text{ V}$ et une température de 25°C) une intensité de courant $I_1 = 8,25 \text{ mA}$.

2.1. Quelle est la valeur de la conductance G_1 correspondant à l'intensité I_1 ?

2.2. Déduire graphiquement la valeur de la concentration C_1 de la solution de sérum physiologique diluée.

2.3. Quelle est, en réalité, la concentration C de la solution de sérum injectable ?

2.4. En déduire la concentration massique (ou titre massique C_m) du sérum injectable. L'indication de l'étiquette est-elle vérifiée ?



Exercice 1 :

Aux bornes d'une cellule plongée dans une solution de chlorure de potassium et branchée sur un générateur alternatif, on a mesuré une tension efficace de 13,7 V et une intensité efficace de 89,3 mA.

1. Calculer la résistance R de la portion d'électrolyte comprise entre les électrodes.
2. Calculer la conductance G en S .
3. La conductivité de cette solution est de $0,512\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 20°C . Calculer la valeur de la constante K de cellule définie par : $G = K\cdot\sigma$.

Exercice 7 :

On mélange dans un bêcher deux solutions (S_1) et (S_2) de même volume $V = 50\text{mL}$. On obtient la solution (S).

- (S_1) : est une solution d'acide méthanoïque HCOOH de concentration $C_1 = 15,2 \times 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$;
- (S_2) : est une solution d'ammoniac NH_3 de concentration $C_2 = 20 \times 10^{-2}\text{mol.L}^{-1}$;

L'acide méthanoïque réagit fortement avec l'ammoniac NH_3 en donnant l'ion méthanoate HCOO^- et l'ion ammonium NH_4^+ .

1. Écrire l'équation de la réaction.
2. Dresser le tableau d'avancement.
3. Calculer σ_0 la conductivité de la solution (S) juste avant la réaction.
4. Donner l'expression de σ la conductivité de la solution (S) à l'état intermédiaire défini par x comme avancement de la réaction en fonction de x , λ_{HCOO^-} , $\lambda_{\text{NH}_4^+}$ et V .
5. La courbe $\sigma = f(x)$ représente la variation de la conductivité de la solution S en fonction de l'avancement x .
 - 5.1. Donner l'équation mathématique de cette courbe.
 - 5.2. Déterminer $\lambda_{\text{NH}_4^+}$ la conductivité molaire ionique de l'ion ammonium NH_4^+ .
6. Déterminer σ_∞ la conductivité de la solution S à la fin de la réaction.
7. A la fin de la réaction on introduit dans le bêcher une cellule conductimétrique, la surface de chacun des électrodes est $S = 3\text{ cm}^2$, la distance séparant les deux électrodes est $L_1 = 1,5\text{ cm}$
 - 7.1. Déterminer I_1 l'intensité du courant qui traverse la solution lorsqu'on applique entre les bornes de la cellule une tension $U = 6\text{ V}$.
 - 7.2. On garde la surface S et la tension U invariables, et on varie la distance L . Déterminer I_2 l'intensité de courant qui traverse la solution lorsque la distance L prend la valeur $L_2 = 3\text{ cm}$.

